

1/9/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013012254

WPI Acc No: 2000-184105/200017

XRAM Acc No: C00-057955

Polyisocyanate-polyaddition compounds useful for the preparation of hydrolysis resistant polyurethane foams are prepared in the presence of non-anhydride acid derivatives, which stabilize the polyurethanes against cleavage

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: ARLT A; KREYENSCHMIDT M; LORENZ R; TREULING U

Number of Countries: 028 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 19838168	A1	20000224	DE 1038168	A	19980821	200017	B
EP 982336	A1	20000301	EP 99115956	A	19990813	200017	
JP 2000154229	A	20000606	JP 99269163	A	19990818	200035	
KR 2000017435	A	20000325	KR 9934742	A	19990821	200104	
MX 9907758	A1	20000301	MX 997758	A	19990823	200123	

Priority Applications (No Type Date): DE 1038168 A 19980821

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19838168 A1 8 C08G-018/34

EP 982336 A1 G C08G-018/62

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 2000154229 A 27 C08G-018/34

KR 2000017435 A C08G-018/70

MX 9907758 A1 C07C-263/00

Abstract (Basic): DE 19838168 A1

NOVELTY - A polyisocyanate-polyaddition product is prepared by reaction of isocyanates (i) with compounds reactive to isocyanates in the presence of catalysts, propellants, additives and/or adjuvants, and (ii) at least one acid and/or at least one non-anhydride acid derivative.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for:

(1) A mixture containing (i) at least one isocyanate and (ii) at least one acid and/or non-anhydride acid derivative, in which (ii) is present in amount 0.01-20 wt.% on the wt. of mixture, and the acid groups or derivative groups of (ii) are present in molar excess to the amines optionally present in the mixture;

(2) A polyisocyanate-polyaddition product obtainable as above.

USE - The [acid and/or non-anhydride acid derivatives] are useful for the stabilization of the polyisocyanate-polyaddition product against the cleavage of urethane and urea compounds (claimed), and for the production of polyurethane foams.

ADVANTAGE - S - The products, e.g. polyurethanes, are resistant to hydrolysis, and the process avoids some drawbacks of previous processes, e.g. catalyst blocking, and the surprising action of amine catalysts in strongly catalyzing the cleavage of urethane compounds as well as acceleration of the polyaddition reaction.

pp; 8 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Components: The (ii) in the mixture are: pyromellitic-, Bernstein-, maleic-, polymaleic-, or glutaric acid, which can contain different side groups, and also adipic-, dimethylol propionic-, glutamic-, and/or malonic acids. Foamed polyisocyanate-polyaddition products are obtained by reaction of isocyanates with compounds reactive to isocyanates in the presence of catalysts, etc. as above.

Title Terms: POLYADDITION; COMPOUND; USEFUL; PREPARATION; HYDROLYSIS; RESISTANCE; POLYURETHANE; FOAM; PREPARATION; PRESENCE; NON; ANHYDRIDE; ACID; DERIVATIVE; CLEAVE

Derwent Class: A25; A26



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 982 336 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

01.03.2000 Patentblatt 2000/09

(51) Int. Cl.⁷: C08G 18/62, C08G 18/34,
C08G 18/08, C08K 5/09,
C08J 9/00

(21) Anmeldenummer: 99115956.7

(22) Anmeldetag: 13.08.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.08.1998 DE 19838168

(71) Anmelder:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Kreyenschmidt, Martin, Dr.
67551 Worms (DE)
- Arlt, Andreas
72474 Winterlingen (DE)
- Lorenz, Reinhard, Dr.
67117 Limburgerhof (DE)
- Treuling, Ulrich, Dr.
64625 Bensheim (DE)

(54) Mischung enthaltend Isocyanate sowie organische und/oder anorganische Säuren und/oder Säurederivate

(57) Mischung enthaltend Mischung enthaltend

(i) mindestens ein Isocyanat sowie

(ii) mindestens eine Säure und/oder mindestens ein Säurederivat, das kein Säureanhydrid ist,

wobei (ii) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung enthaltend ist und die Säuregruppen bzw. derivatisierten Säuregruppen von (ii) in einem molaren Überschuß zu gegebenenfalls in der Mischung enthaltenden Aminen vorliegen.

EP 0 982 336 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Mischungen enthaltend

- 5 (i) mindestens ein Isocyanat sowie
 - (ii)mindestens eine Säure und/oder mindestens ein Säurederivat, das kein Säureanhydrid ist, bevorzugt minde-
stens eine Carbonsäure und/oder ein Carbonsäurederivat, das kein Carbonsäureanhydrid ist,
- 10 wobei (ii) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung enthaltend ist und die Säu-
reguppen bzw. die derivatisierten Säuregruppen von (ii) in einem molaren Überschuß zu gegebenenfalls in der
Mischung enthaltenden Aminen vorliegen.
- [0002] Des weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch
Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls
Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, derart herstellbare PolyisocyanatPolyadditionspro-
dukte und die Verwendung von den erfundungsgemäßen Säuren und/oder Säurederivaten, die keine Säureanhydride
sind, in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
- [0003] Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegen-
über Isocyanaten reaktiven Verbindungen, Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe
mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmittel, Zusatzstoffe, und/oder Hilfsmittel ist allgemein bekannt.
- 20 [0004] Wie auch andere Kunststoffe sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Alterungsprozessen unterworfen, die
im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften führen. Wesentliche
Alterungseinflüsse sind beispielsweise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in
den Polymerketten führen. Bei Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, hat speziell die
25 Einwirkung von Feuchtigkeit und noch verstärkt die Kombination von Feuchtigkeit und Temperatur eine hydrolytische
Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen zur Folge.
- [0005] DE-A 42 32 420 offenbart die Verwendung von α,β -ungesättigten Estercarboxylaten, die als Katalysatoren
zusätzlich zu Aminen eingesetzt wurden, zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, die eine verbesserte Stauch-
härte und Reißdehnung aufweisen. Die olefinischen Doppelbindungen der Estercarboxylate sollen Amine durch eine
30 Addition an die Doppelbindung abfangen. US 4 255 526 beschreibt den Einsatz von Aminosäuren bei der Herstellung
von Polyurethanschaumstoffen zur Erhöhung der Stabilität hinsichtlich Feuchtigkeit und Hitze.
- [0006] Nachteilig an diesen bekannten Lehren ist, daß die eingesetzten Stoffe relativ teuer sind und zudem nach dem
Stand der Technik erst bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zugegeben werden.
- [0007] EP-A 711 799 beschreibt die Herstellung von Polyurethanformkörpern mit einem zelligen Kern und einer ver-
dichteten Randzone, die in Gegenwart von polymeren Carbonsäuren oder deren Derivaten hergestellt werden, wobei
die Polymere der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente zugegeben werden. Die Aufgabe, die dieser Schrift
zugrunde lag, war der Ersatz von Fluorchlorkohlenwasserstoffen als Treibmittel und die Herstellung von Formkörpern
35 mit einer verbesserten Haut. Das Problem der Alterungsprozesse bei Polyurethanen wird in dieser Schrift nicht ange-
sprochen.
- [0008] Häufig werden zur Herstellung von Polyurethansystemen Katalysatoren, beispielsweise organische Amine,
eingesetzt, die bei einer Herstellung von Polyurethanschäumen bevorzugt sowohl die Treibreaktion, d.h. die Umset-
zung der Isocyanatgruppen mit beispielsweise Wasser zur Bildung von Kohlendioxid, als auch die Vernetzungsreaktion
zwischen alkoholischen Hydroxylgruppen und Isocyanaten zur Urethangruppe beschleunigen. Um das Fließvermögen
40 und die Durchhärtung der Reaktionsmischungen zu verbessern, kann es insbesondere bei der Herstellung von
geschäumten Polyurethanen vorteilhaft sein, die Amine blockiert durch Salzbildung mit einer organischen Säure, übli-
cherweise Ameisen-, Essig- oder Ethylhexansäure, einzusetzen. Während der Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion
unter Einwirkung der Reaktionswärme zerfallen die thermisch reversibel blockierten Katalysatoren, das katalytisch
aktive Amin wird freigesetzt und die Vernetzungs- oder Schäumreaktion setzt erst nach ausreichender Start- und Steig-
45 zeit des Reaktionsgemisches verstärkt ein. Katalysatoren dieser Art werden in DE-A 28 12 256 beschrieben.
- [0009] Nachteilig an diesem Einsatz von verzögert wirkenden Katalysatoren ist die Tatsache, daß diese Katalysatoren
in einem äquimolaren Verhältnis von basischem Katalysator zu blockierender Säure eingesetzt werden und nach
erfolgter Katalyse der Katalysator unblockiert in dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt vorliegt. Auch ist anzumer-
ken, daß die Katalysatoren meistens mit leichtflüchtigen Säuren blockiert werden und diese während der hohen Tem-
peraturen des Verarbeitungsprozesses aus dem System verdampfen und für eine Blockierung des Katalysators nicht
50 mehr vorliegen. Darüber hinaus können in den überwiegenden Fällen nicht ausschließlich blockierte Katalysatoren ein-
gesetzt werden, weil ansonsten die Reaktion zu langsam wird, so daß niemals die gesamte Menge des im System ver-
bleibenden Katalysators blockiert wird und sehr große Anteile freien Katalysators die Urethanspaltung katalysieren
können.

- [0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, eine Mischung zu entwickeln, die bei der Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion zu Produkten mit einer verbesserten Stabilität gegen Alterungsprozesse, insbesondere gegen Hydrolyse, führt. Des weiteren sollte ein Stabilisator gefunden werden, der es ermöglicht, die Hydrolyse bei Polyetherurethanen zurückzudrängen und damit auch zu verhindern, daß aromatische Amine freigesetzt werden.
- [0011] Diese Aufgabe konnte durch die eingangs beschriebenen Mischungen gelöst werden, die bevorzugt als Komponenten bei der Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten eingesetzt werden können.
- [0012] Es konnte überraschend festgestellt werden, daß ein bei einer Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten anwesender aminischer Katalysator nicht nur die Polyadditionsreaktion, d.h. die Bildung von Urethangruppen beschleunigt, sondern nach erfolgter Polyadditionsreaktion auch und verstärkt die Spaltung der Urethanbindungen katalysiert. Dies gilt insbesondere bei einer Lagerung der Polyisocyanat-Produkten unter feuchten und warmen Bedingungen und wird durch die Tatsache verstärkt, daß der Katalysator nach der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nicht mehr blockiert und damit aktiv vorliegt. Die Spaltung der Urethanbindung führt nicht nur zu einer Verschlechterung der Eigenschaften der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, sondern kann auch zur Bildung von Aminen führen, die unerwünscht sind.
- [0013] Aufgrund des erfindungsgemäßen Einsatzes von (ii) mindestens einer Säure und/oder einem Säurederivat, das kein Säureanhydrid ist, erreicht man, daß die Säuren die gegebenenfalls in den Produkten enthaltenen aminischen Katalysatoren beispielsweise durch Protonierung blockieren und somit eine Rückspaltung der Urethan- und/oder Harnstoffbindungen verhindert wird.
- [0014] Die Säuren und/oder Säurederivate bzw. die erfindungsgemäßen Mischungen werden somit in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Stabilisierung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, insbesondere Polyurethane, gegen eine Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen verwendet, beispielsweise durch Blockierung von aminischen Katalysatoren durch Protonierung der Katalysatoren. Zudem können die Säuren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Blockierung der Aminogruppen in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Verwendung finden.
- [0015] Die Diffusion von Aminen aus den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und die Rückspaltung der Urethanbindung beispielsweise durch in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten vorhandene aminische Katalysatoren kann damit erfindungsgemäß vermindert werden.
- [0016] Überraschend konnte festgestellt werden, daß (ii) in Mischung mit Isocyanaten bei Raumtemperatur, d.h. 25°C stabil sind und die Isocyanatgruppen nicht oder nicht wesentlich mit (ii) reagieren.
- [0017] Die erfindungsgemäßen säuren und/oder Säurederivate, die keine Säureanhydride sind, bzw. Mischungen kann man bevorzugt zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten nach allgemein bekannten Verfahren durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln einsetzen. Als Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise kompakte oder zellige, beispielsweise mikrozellige, weiche, halbharte oder harte Polyurethanschäume, thermoplastische polyurethane, oder Polyurethanelastomere nach üblichen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen hergestellt werden. Bevorzugt setzt man die erfindungsgemäßen Mischungen in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanelastomeren oder geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanweichschaumstoffen, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ein.
- [0018] Als Isocyanate kommen in den erfindungsgemäßen Mischungen beispielsweise nachfolgend beschriebene Verbindungen in Frage:
- [0019] Als Isocyanate können die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen organischen Isocyanate, bevorzugt mehrfunktionellen, besonders bevorzugt Diisocyanate, eingesetzt werden.
- [0020] Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkyldiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4,2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-hexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluolen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Mischungen aus NDI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI), Mischungen aus TODI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.
- [0021] Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische

verlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis <500, vorzugsweise von 60 bis 300 verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, und/oder 1,2-Propylenoxid und Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

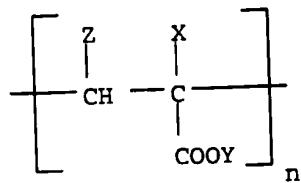
[0031] Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerverweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

[0032] Als (ii) können organische oder anorganische Säure und/oder Säurederivate, beispielsweise Säurehalogenide, oder auch Polysäuren, eingesetzt werden, bevorzugt Carbonsäuren, beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Carbonsäuren mit üblicherweise 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 2, Carboxylgruppen. Als Carbonsäuren können auch Copolymeren aus Carbonsäuren und unterschiedlichsten Alkenen eingesetzt werden. Die Verbindungen (ii) weisen üblicherweise ein Molekulargewicht von 60 bis 1000000 auf. Beispiele seien genannt: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Heptansäure, Oktansäure, Dimethylolepropionsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure, Trimellithsäure, 4,4'-Ethylen-Dimethylolepropionsäure, 4,4'-Bis(2-Acetyl-1,3-glycerin)bis-anhydromellithsäure, Decandionsäure, Dodecandionsäure, Azelainsäure, Pimelinsäure, Brassylsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäure, Naphthalin-1,2-dicarbonsäure, Chlorendicsäure, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalssäure, Mellophansäure, Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure, Benzol-1,2,3-tricarbonsäure, Benzoësäure, Diphenyl-3,3'-4,4'-tetracarbonsäure, Diphenyl-2,2'-3,3'-tetracarbonsäure, Naphthalin-2,3,6,7-tetracarbonsäure, Naphthalin-1,2,4,5-tetracarbonsäure, Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, Decahydronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, 4,8-Dimethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydronaphthalin-1,2,5,6-tetracarbonsäure, 2,6-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, 2,7-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, 2,3,6,7-Tetrachloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, Phenanthren-1,3,9,10-tetracarbonsäure, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure, Bis(2,3-dicarboxyphenyl)methan, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)methan, 1,1-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)ethan, 1,1-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propan, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfon, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ether, Ethylentetracarbonsäure, Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure, Cyclopantan-1,2,3,4-tetracarbonsäure, Pyrrolidin-2,3,4,5-tetracarbonsäure, Pyrazin-2,3,5,6-tetracarbonsäure, Mellithsäure, Thiophen-2,3,4,5-tetracarbonsäure, Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Pyromellitsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure- und/oder Terephthalsäure, Benzoësäure, Phenylessig-säure, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Cyclohexylalkansäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Poly-maleinsäure, Säuren auf der Basis von Addukten der Maleinsäure mit Styrol, Dodecenybernsteinsäure, Säuren auf der Basis von Maleinsäure und beliebigen Alkylenen, wie n-Octylen-Bernsteinsäure, n-Dodicylen-bernsteinsäure und/oder Copolymeren aus Säuren und beliebigen weiteren Monomeren, wie Isobuten und Maleinsäure, Poly-(ethylen-co-acrylsäurebutylerster comaleinsäure) und/oder Poly-(styrol-co-maleinsäure).

[0033] Als Comonomere, die mit den ungesättigten Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydriden copolymerisierbar sind, können beispielsweise Verwendung finden:

[0034] Olefine wie z.B. Ethylen, Propylen, n-Butylen, Isobutylen und Diisobuten, Vinylalkylether, wie z.B. Vinylmethyl-, Vinylethyl-, Vinylpropyl-, Vinylisopropyl-, Vinylbutyl-, Vinylisobutyl- und Vinyl-tert.-butylether, Vinylaromatene, wie z.B., Styrol und -Methylstyrol, Furan und 2-Methylfuran, Diketen, Acryl- und Methacrylsäurederivate, beispielsweise (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Alkyl(meth)acrylate, wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat und Tert.-butyl (meth)acrylat, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat und Hydroxyisobutyl(meth)acrylat, Vinylcarbonsäureester, wie z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylbutyrat und Vinylpivalat und andere vinylgruppenhaltige Monomere wie z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylmethylacetamid und N-Vinylimidazol.

[0035] In Frage kommen des weiteren organische Polysäuren, die die folgende Struktureinheit aufweist:



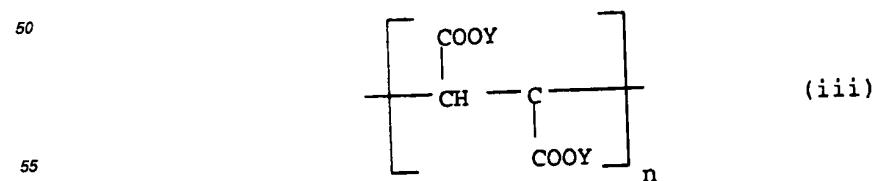
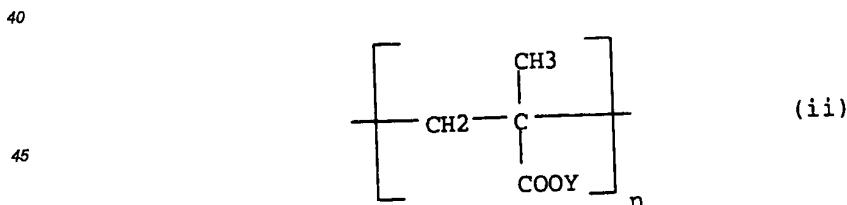
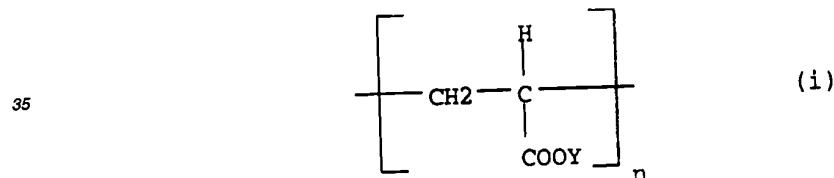
10

mit

- n: eine ganze Zahl der Zahlenmenge von einschließlich 2 bis einschließlich 2600;
 15 X: H oder geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt H, Methyl, Ethyl;
 Y: H;
 Z: H oder -COOY.

20 [0036] Bevorzugt beträgt n in den dargestellten Formeln für die organischen Polysäuren 26 bis 1000, besonders bevorzugt 60 bis 400. Bevorzugt werden in den Mischungen als Polysäuren Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren Polymere der Maleinsäure und/oder Copolymerisate hergestellt mit mindestens zwei der folgenden Säuren: Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure eingesetzt. Die Polysäuren können beispielsweise nach allgemein bekannten Polymerisationsverfahren aus den bekannten Ausgangsstoffen, beispielsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder Maleinsäure hergestellt werden. Benachbart zu der erfindungsgemäßen Struktureinheit, beispielsweise an 25 den Enden der Polysäure, können übliche Struktureinheiten eingesetzt werden, wie sie beispielsweise bei einer anionischen oder radikalischen Polymerisation, beispielsweise durch den Einsatz von Initiatorverbindungen, von ungesättigten Carbonsäuren entstehen.

[0037] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Polysäure mindestens eine der folgenden Struktureinheiten (i), (ii) und/oder (iii) auf, wobei auch Polysäuren, die als Copolymerisate mindestens 2 unterschiedliche Struktureinheiten der 30 folgenden Struktureinheiten aufweisen, möglich sind:

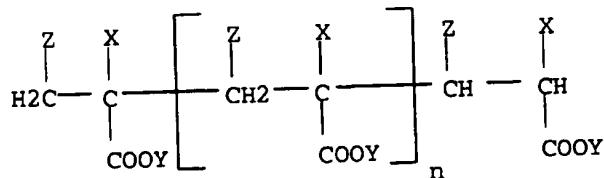


55

wobei n und Y die bereits genannten Bedeutungen haben. Die erfindungsgemäßen Polysäuren können die angegebenen Struktureinheiten in Form von Blöcken (Blockpolymerisate) als auch statistisch verteilt enthalten.
 [0038] Beispielsweise kann mindestens eine Polysäure der folgenden allgemeinen Formel eingesetzt werden: mit

5

10



15

- n: eine ganze Zahl der Zahlenmenge von einschließlich 0 bis einschließlich 2600;
 X: H oder geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt H, Methyl, Ethyl;
 20 Y: H;
 Z: H oder -COOY.

- [0039] Die Verbindung(en) (ii) können als Säuren, d.h. protoniert, eingesetzt werden.
 [0040] Bevorzugt werden als (ii) folgende Verbindungen eingesetzt: Pyromellitsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure,
 25 Polymaleinsäure, Glutarsäure, die auch unterschiedlichste Seitengruppen enthalten können, Adipinsäure, Dimethylol-
 propionsäure, Glutaminsäure und/oder Malonsäure.
 [0041] Besonders bevorzugt sind im allgemeinen solche Säuren, die sich gut in (i) lösen.
 [0042] Die erfindungsgemäßen Verbindungen (ii) können in der Mischung zumindest teilweise deprotoniert und als
 30 Salz mit den gegebenenfalls enthaltenen, zumindest teilweise protonierten Aminen vorliegen, wobei aufgrund des
 molaren Überschusses an (ii) zumindest ein Teil von (ii) frei vorliegt. Durch eine allgemein bekannte Wärmebehandlung
 bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte bzw. durch die Reaktionswärme bei dieser Herstellung
 können die organischen Amine zumindest teilweise freigesetzt werden und ihre katalytische Aktivität entfalten, werden
 aber bevorzugt nach der Katalyse wieder von den Säuren blockiert.
 35 [0043] Als gegebenenfalls in den Mischungen vorliegende Amine sind beispielsweise folgende Verbindungen zu nennen:
 [0044] Organische Amine, beispielsweise Triethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin,
 N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin,
 40 Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropyltriemann, Pentamethyldiethyltriemann, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-
 Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpho-
 azapentol, Dimethylaminopropylamin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethyllethanolamin, Tetramethyl-
 lin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethyllethanolamin, Tetramethyl-
 45 lin, hexamethyldiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutyldiamin,
 N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiperazin-diisopropylether,
 Dimethylpiperazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotria-
 zin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine,
 wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Bevorzugt können tertiäre aliphatische
 50 und/oder cycloaliphatische Amine in den Mischungen in den Mischungen enthaltend sein, besonders bevorzugt Triethyl-
 lendiamin.
 [0045] Der molare Überschuß der Säuregruppen bzw. der derivatisierten Säuregruppen zu gegebenenfalls in den
 erfindungsgemäßen Mischungen enthaltenen Aminen beträgt bevorzugt mindestens 2:1, besonders bevorzugt minde-
 stens 10:1, insbesondere mindestens 100:1. Selbst nach einer teilweisen Umsetzung der (derivatisierten) Carbonsäu-
 55 reguppen von (ii) mit den Isocyanatgruppen von (i) liegt in der erfindungsgemäßen Mischung bevorzugt eine molarer
 Überschuß von den (derivatisierten) Säuregruppen von (ii) gegenüber den gegebenenfalls enthaltenen Aminen vor.
 [0046] Zusätzlich zu (i) und (ii) können die Mischungen Treibmittel, Zusatzstoffe, Hilfsmittel und/oder Katalysatoren,
 beispielsweise solche, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten, beispielsweise
 die Treib- und/oder Vernetzungsreaktion, beschleunigen, enthalten.
 60 [0047] Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein
 bekannte Treibmittel, wie z.B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40°C bis 120°C besitzen,
 Gase und/oder feste Treibmittel und/oder Wasser in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid,

- 5 der beispielhaft genannten Treibmittel enthalten.

[0048] Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammeschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen genannt.

[0049] Als Katalysatoren kommen allgemein übliche Verbindungen in Betracht, beispielsweise organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzirndilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Des weiteren können als Katalysatoren für diesen Zweck übliche organische Amine eingesetzt werden, beispielsweise Triethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butan-thyldiethylentriamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-N-ethoxyethanol, Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethylendiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-Formyl-N,N-dimethylbutylenediamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazindisopropylether, Dimethylpiparazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine in den Mischungen in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethylendiamin.

[0050] Die erfindungsgemäßen Mischungen werden bevorzugt zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise kompakten oder zelligen, beispielsweise mikrozelligen, thermoplastischen oder vernetzten, hartharten, halbharten oder weichen, elastischen oder unelastischen Polyurethanen eingesetzt.

[0051] Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte sind beispielhaft bereits beschrieben worden. Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 60 bis 10000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1 vorzugsweise 0,9 bis 3 : 1 und insbesondere 0,95 bis 2 : 1 beträgt.

[0052] Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, daß die Polyurethane zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthalten. In diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 bevorzugt gewählt werden.

[0053] Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, Reaktorextrudern oder Bandanlagen. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nach dem Zweikomponentenverfahren herzustellen und die gegenüberliegenden, die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nach dem one-shot Verfahren dargestellt werden.

[0054] In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte setzt man (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Summe von (ii) und der eingesetzten Isocyanate, ein.

[0055] Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

[0056] Polyurethanweichschaumstoffe wurden mit der folgenden Rezeptur hergestellt, wobei in den einzelnen Beispielen die in der Tabelle 1 angegebenen Zusätze an Carbonsäuren der Isocyanatkomponente (B-Komponente) vor dem Vermischen mit der Polykomponente (A-Komponente) zugesetzt wurden. Zum Vergleich wurden Schaumstoffe ohne Zugabe von Säuren hergestellt.

A-Komponente:

- 55 [0057] 97 Gew. - Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 14 : 86,

EP 0 982 336 A1

- 3 Gew.-Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 30 : 70,
- 5 3,31 Gew.-Teile Wasser,
- 0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol,
- 0,6 Gew.-Teile Dimethylaminodiglykol und
- 10 0,5 Gew.-Teile eines Stabilisators (Tegostab® B 8631, Goldschmidt)

B-Komponente:

[0058] Mischung aus einem Polymer-MDI (Gewichtsanteil 50 %) und einem difunktionellem MDI-Gemisch (Gewichtsanteil 50 %) mit einem NCO-Gehalt von 32,7 %.

Tabelle 1

Beispiel	Verbindung (ii), Gew.-% in B-Komponente
1	Adipinsäure, 1,0 Gew.-%
2	Dimethylopropionsäure, 2,0 Gew.-%
3	Glutaminsäure, 2,0 Gew.-%

- [0059] Die Herstellung der Weichsebaumstoffe erfolgte derart, daß man 750 g A-Komponente bei Raumtemperatur in einem 5 l Eimer bei einer Kennzahl von 100 mit 393 g B-Komponente mit einem Rührwerk vermischtete, die aufschäumende Mischung bei Erreichen der Startzeit in eine auf 53 °C temperierte Aluminiumform mit den Abmessungen 40x40x10 cm goß, die Form verschloß und nach Erreichen der Gelzeit den Weichschaum entformte.
- [0060] Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanschaumstoffe hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften direkt nach der Herstellung sowie nach einer Lagerung von 3 Tagen bei 90 °C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu Weichschaumstoffen, die mit den angegebenen A- und B-Komponenten ohne Zusatz von Verbindungen gemäß Tabelle 1 hergestellt worden waren, untersucht. Die hervorragenden Eigenschaften, insbesondere die deutlich gesteigerte Stabilität der erfindungsgemäßen Schaumstoffe sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Beispiel	DVR	RPE	Stauchhärt	Zugfestigkeit	Dehnung
Vergleich o.L.	4,1	68,5	5,1	95	96
Vergleich m.L.	15,6	49,3	3,8	59	105
1 o.L.	4,3	69,3	5,4	94	94
1 m.L.	6,4	62,2	4,7	101	95
2 o.L.	5,7	68,2	6,0	87	75
2 m.L.	8,9	62,3	4,7	73	79
3 m.L.	4,7	61,3	5,3	93	94

o.L.: ohne Lagerung

m.L.: mit Lagerung

DVR: Druckverformungsrest, angegeben in [%], gemessen nach DIN 53572

RPE: Rückprallelastizität, angegeben in [%], gemessen nach DIN 53573

Stauchhärt: angegeben in [kPa], gemessen nach DIN 53577 bei 40 % Verformung

Zugfestigkeit: angegeben in [kPa], gemessen nach DIN 53571

Dehnung: angegeben in [%], gemessen nach DIN 53571

Patentansprüche

1. Mischung enthaltend
 - 5 (i) mindestens ein Isocyanat sowie
(ii)mindestens eine Säure und/oder mindestens ein Säurederivat, das kein Säureanhydrid ist,
wobei (ii) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung enthaltend ist und die
10 Säuregruppen bzw. derivatisierten Säuregruppen von (ii) in einem molaren Überschuß zu gegebenenfalls in der
Mischung enthaltenden Aminen vorliegen.
 - 15 2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (ii) in einer Menge von 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf
das Gewicht der Mischung enthaltend ist.
 - 20 3. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als (ii) Pyromellitsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure,
Polymaleinsäure, Glutarsäure, die auch unterschiedlichste Seitengruppen enthalten können, Adipinsäure, Dime-
thylolpropionsäure, Glutaminsäure und/oder Malonsäure enthaltend ist.
 - 25 4. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocyanaten mit
gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln,
Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Mischun-
gen nach Anspruch 1 durchführt.
 - 30 5. Verfahren zur Herstellung von geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocya-
naten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatz-
stoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Mischungen
nach Anspruch 1 durchführt.
 - 35 6. Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5.
 7. Verwendung von Säuren und/oder Säurederivaten, die keine Säureanhydride sind, in Polyisocyanat-Polyadditions-
produkten zur Stabilisierung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte gegen eine Spaltung der Urethan- und
Harnstoffbindungen.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 11 5956

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)						
X	US 4 574 793 A (LEE KYU-WANG ET AL) 11. März 1986 (1986-03-11) * Seite 3, Zeile 4 - Seite 5, Zeile 51 * * Ansprüche 1,2 * ---	1,2,4,6, 7	C08G18/62 C08G18/34 C08G18/08 C08K5/09 C08J9/00						
X	EP 0 856 551 A (AIR PROD & CHEM) 5. August 1998 (1998-08-05) * Seite 1, Zeile 11 - Seite 3, Zeile 13 * * Ansprüche 5,6 * * Beispiel 1 * ---	1,2,7							
X	DE 42 15 873 A (HENKEL KGAA) 18. November 1993 (1993-11-18) * Seite 2, Zeile 21 - Seite 3, Zeile 16 * * Beispiel 1; Tabelle 1 * ---	1							
X	US 5 175 349 A (ENGELS HANS-WILHELM ET AL) 29. Dezember 1992 (1992-12-29) * Seite 1, Zeile 50 - Seite 2, Zeile 39 * * Beispiel 2 * ---	1							
A	US 3 969 288 A (CENKER MOSES ET AL) 13. Juli 1976 (1976-07-13) * Spalte 2, Zeile 56 - Spalte 4, Zeile 30 * * Beispiel II,V * ---	1,2,4-6	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7) C08G C08K C08J						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 33%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>15. November 1999</td> <td>Neugebauer, U</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	15. November 1999	Neugebauer, U
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	15. November 1999	Neugebauer, U							

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 5956

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-11-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4574793 A	11-03-1986	AT 58287 T AU 589154 B AU 5260786 A EP 0192701 A JP 2672086 B JP 62172008 A WO 8601397 A	15-11-1990 05-10-1989 23-07-1987 03-09-1986 05-11-1997 29-07-1987 13-03-1986
EP 0856551 A	05-08-1998	AU 5271998 A CA 2227817 A CN 1190106 A JP 10212273 A	06-08-1998 30-07-1998 12-08-1998 11-08-1998
DE 4215873 A	18-11-1993	DE 59309478 D WO 9323367 A EP 0640071 A JP 7506578 T US 5645763 A	29-04-1999 25-11-1993 01-03-1995 20-07-1995 08-07-1997
US 5175349 A	29-12-1992	DE 4007074 A DE 4041516 A AU 642212 B AU 7209091 A CA 2037085 A DE 59101819 D EP 0445608 A ES 2055472 T JP 2890069 B JP 6092925 A CH 681805 A	12-09-1991 25-06-1992 14-10-1993 12-09-1991 08-09-1991 14-07-1994 11-09-1991 16-08-1994 10-05-1999 05-04-1994 28-05-1993
US 3969288 A	13-07-1976	AU 496805 B AU 8469075 A BE 833849 A CA 1066843 A DE 2543704 A FR 2286840 A GB 1516371 A IT 1047593 B JP 51076394 A NL 7511412 A ZA 7505717 A	02-11-1978 17-03-1977 26-03-1976 20-11-1979 08-04-1976 30-04-1976 05-07-1978 20-10-1980 01-07-1976 06-04-1976 25-08-1976

EPO-FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82